

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 3901281 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 01 281.6  
㉑ Anmeldetag: 18. 1. 89  
㉒ Offenlegungstag: 19. 7. 90

⑤ Int. Cl. 5:  
**C08 G 81/00**  
C 08 G 65/32  
C 08 G 73/04  
B 01 J 20/26

DE 3901281 A1

㉓ Anmelder:  
Bayer, Ernst, Prof. Dr., 7400 Tübingen, DE

㉔ Erfinder:  
Bayer, Ernst, Prof. Dr.; Blessing, Rolf, 7400 Tübingen,  
DE

⑤4 Stark wasserabsorbierende, vernetzte Copolymere aus Polyethylenimin und Polyethylenglykol

Durch Kondensation von Polyethylenglykol- $\omega$ - $\omega'$ -dihalo-  
geniden und Polyaminen entstehen basische Copolymere,  
die durch Alkylierung zu Ammoniumsalzen umgesetzt wur-  
den. Sowohl die nichtalkylierten als auch die alkylierten  
Copolymere zeichnen sich durch starke Absorption von  
Wasser aus.

DE 3901281 A1

## Beschreibung

Stark Wasser absorbierende Polymere haben in jüngerer Zeit größeres Interesse erweckt. Solche auch als "Superabsorber" bezeichnete Polymere sind bisher vorwiegend auf Basis von Polyacrylaten und deren Copolymere beschrieben worden (U. S. Pat. No. 40 76 663; 40 90 013; 42 86 082. DOS DE 37 37 196 A1). Weniger geeignet erwiesen haben sich Polymere auf Polyacrylnitril- und Polyvinylalkoholbasis. Als Superabsorber bewährt haben sich insbesondere anionische, vernetzte Polymere, wie oben erwähnte vernetzte oder gepfropfte Polyacrylate. Über basische Polymere oder quarternisierte Amine als Superabsorber gibt es bisher keine Hinweise.

Gegenstand der Erfindung sind hochgradig wasserabsorbierende Polymere aus vernetzten Polyethylenimin-  
 10 nen, deren quarternisierte Produkte sowie die Verfahren zur Herstellung dieser Polymere. Diese neuen Copolymere können je nach Vernetzungsgrad durch Wasseraufnahme auf nahezu das 10- bis 1000fache ihres Ausgangsvolumens zu gelatinösen Gelen quellen. Die durch Alkylierung der im Polyethylenimin enthaltenen primären, sekundären und tertiären Aminogruppierungen mit gängigen Alkylierungsmitteln dargestellten quarternisierten vernetzten Ammoniumsalze weisen in der Regel eine höhere Wasserabsorption auf als die nichtalkylierten, vernetzten Polymere. Zur Vernetzung der Polyethylenimine haben sich Polyethylenglykoldihalogenide, wie  
 15  $\text{Br}-\text{CH}_2-(\text{---CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-\text{Br}$  mit  $n < 300$  am besten bewährt. Als Basispolymere werden handelsübliche Polyethylenimine mit Molekulargrößen zwischen 500–80 000 dalton (Polymine, BASF) eingesetzt. Die Herstellung der vernetzten Copolymere aus Polyethylenglykoldihalogeniden und Polyethylenimin-  
 20 organischen Lösungsmitteln durch Erhitzen einer Base erfolgen. Einfacher lassen sich die Copolymere jedoch durch Mischen der Kombination in trockener Form und Erhitzen bis maximal 180°C darstellen. Die Quarternisierung erfolgt anschließend mit gängigen Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat oder Alkylhalogeniden zu den N-methylierten Polymeren.

Stark wasserabsorbierende und in Wasser unlösliche Polymere werden erhalten, wenn zur Darstellung ein  
 25 Gewichtsverhältnis Polyethylenimin : Polyethylenglykoldihalogenid von 0,5 : 1 bis 5 : 1 eingehalten wird. Als Gegenionen können beliebige Anionen wie Halogenide,  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{NO}_3^-$  vorliegen. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie zu begrenzen.

## Beispiele

30

## Beispiel 1

## Darstellung der Copolymere aus Polyethylenimin und Polyethylenglykoldihalogenid

Die in Tabelle 1 angeführten Mengen Polyethylenimin-Natriumbicarbonat und Polyethylenglykoldihalogenid  
 35 werden in trockenem Zustand in einem 50-ml-Rundkolben mit Rührer eingewogen und unter Schutzgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nach 2–4 Minuten bei 120°C erstarrt die Schmelze und kann nicht mehr gerührt werden. Man beläßt noch 3 Stunden bei 120°C. Die erhaltene Schmelze wird zerkleinert, mit 30 ml Wasser versetzt und einige Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Die so  
 40 gequollenen Proben werden zur Klassierung der Kerngrößen durch ein Sieb bzw. Siebe verschiedener Maschenweite gestrichen und die jeweils auf dem Sieb verbleibende Gelfraktion abfiltriert und mit dest. Wasser neutral gewaschen. Zur weiteren Quellung und Abreinigung löslicher Anteile kann noch in dest. Wasser suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden.  
 Danach wird abfiltriert, aufeinanderfolgend mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Die hierbei geschrumpften Polymere werden dann über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.  
 45 In Tabelle 1 sind die Mengen Ausgangspolymer, die Eigenschaften der Copolymere und deren Wasserbindungsvermögen angeführt.

## Beispiel 2

50

## Quarternisierung der Copolymere aus Polyethylenimin und Polyethylenglykol

2 g nach Beispiel 1 dargestelltes Polymer werden in einem 250-ml-Rundkolben im Eisbad mit 12 ml Dimethylsulfat versetzt. Nach ca. 2 Minuten gibt man 40 ml Wasser zu und stellt den pH-Wert mit Natronlauge auf 9–10  
 55 ein und rührt die Suspension 3 Tage bei diesem pH-Wert. Danach wird über ein Nyloonsieb abfiltriert und mit Wasser gewaschen bis das Filtrat neutral ist. Zum Austausch des Sulfatgegenions z. B. durch  $\text{Cl}^-$  wird aufeinanderfolgend dreimal mit 1N HCl und 1N NaOH gewaschen. Nach dem letzten Waschen mit HCl wird wieder neutral gewaschen.  
 Zur Entfernung des Wassers wird aufeinanderfolgend mit Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum über  
 60  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. In Tabelle 2 sind die so dargestellten quarternisierten Copolymere und deren Wasserabsorption aufgeführt.

65

Tab. 1

Darstellung und Eigenschaften der Copolymere aus Polyethylenimin (PEI) und Polyethylenglycol (PEG)

Versuch-Nr.	Polyethylenimin Menge [g]	Mittlere Molmasse	NaHCO <sub>3</sub> [mg]	Polyethylenglycol-dihalogenid Menge [g]	mittlere Molmasse	Ausbeute in g	% N	Wasseraufnahmen*) Vermögen [g H <sub>2</sub> O/g Copolymer]	5
1	1,5	1500	170	3,0	3000	3,3	5,9	8,2	10
2	3,0	1500	170	3,0	3000	2,9	7,6	19,2	
3	3,0	ca. 30 000	170	3,0	3000	4,2	9,8	6,8	
4	3,0	ca. 30 000	85	1,5	3000	2,7	15,7	12,0	
5	7,5	ca. 30 000	85	1,5	3000	3,4	21,8	24,8	
6	3,0	1500	170	3,0	1500	3,75	9,6	6,8	15
7	3,0	1500	85	1,5	1500	1,75	14,2	28,8	
8	3,0	ca. 30 000	85	1,5	1500	2,4	16,2	7,4	
9	7,5	ca. 30 000	85	1,5	1500	5,1	23,4	12,2	
10	1,5	1500	170	3,0	800	3,5	7,3	3,6	20
11	3,0	1500	170	3,0	800	4,45	11,5	5,0	
12	3,0	1500	85	1,5	800	2,8	15,1	15,4	
13	3,0	ca. 30 000	85	1,5	800	3,55	17,3	5,6	
14	7,5	ca. 30 000	85	1,5	800	4,6	20,6	9,0	

\*) Wasseraufnahmevermögen: g gebundenes demineralisiertes Wasser pro g Copolymer, bestimmt nach Abfröhen nicht festgebundenen Wassers unter Anlegen eines Wasserstrahlvakuums.

Tabelle 2

Darstellung der Eigenschaften der quarternisierten Copolymere aus Tabelle 1

Versuchs-Nr. *)	Ausbeute in g	% N	Wasseraufnahme-Vermögen [g H <sub>2</sub> O/g quart. Copolymer] *)
1	1,9	4,1	39,0
2	0,6	4,8	260,0
3	0,8	3,8	11,0
4	1,35	5,3	15,4
5	0,25	6,3	15,5
6	2,4	6,1	9,0
7	0,1	—	230,0
8	1,8	7,4	11,4
9	1,4	8,9	23,0
10	2,0	4,9	4,0
11	1,35	7,1	7,4
12	0,05	8,2	160,0
13	0,4	8,9	10,8
14	1,1	9,8	11,2

\*) Bei den Zahlen der Versuchs-Nr. waren jeweils die Polymere mit gleicher Versuchs-Nr. der Tabelle 1 Ausgangsmaterial für die Methylierung.

## Patentansprüche

1. Stark Wasser absorbierende Copolymere aus Polyethylenglykol und Polyethylenimin, **dadurch gekennzeichnet**, daß 50—100% der primären und sekundären Aminogruppen des Polyethylenimins mit Polyethylenglykolresten  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ( $n < 300$ ) vernetzt sind.
2. Stark Wasser absorbierende quarternisierte, vernetzte Copolymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß die primären, sekundären und tertiären Aminogruppen der Copolymere nach Anspruch 1 durch Alkylierung partiell oder vollständig zu Ammoniumsalzen umgesetzt sind.
3. Verfahren zur Darstellung der Copolymere nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polyethylenglykol  $\omega$ - $\omega'$ -dihalogenide  $\text{XCH}_2(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}; n < 300$ ) mit Polyethylenimin in Lösung oder in der Schmelze bei Temperaturen von 40—180°C umgesetzt werden.

4. Verfahren zur Darstellung der Copolymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Anspruch 3 dargestellten Copolymere mit bekannten Alkylierungsreagenzien partiell oder vollständig am Stickstoff zu quarternären Ammoniumsalzen umgesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65